

PREPARATION OF ALUMINA WITH LOW CONTENT OF RADIOACTIVE ELEMENT

Patent number: JP56164013
Publication date: 1981-12-16
Inventor: SHIODA SHIGEAKI; MATSUKI TSUTOMU; KAZAMA
SOUICHI; SAKAMOTO AKIRA; HIRAYANAGI
KOUTAROU
Applicant: SHOWA KEIKINZOKU KK
Classification:
- International: C01F7/02
- european:
Application number: JP19800067910 19800523
Priority number(s): JP19800067910 19800523

Abstract of JP56164013

PURPOSE: To obtain alumina suitable for using in a semiconductor memory apparatus, by pulverizing a calcined alumina consisting of substantially an alpha-crystal, and washing the pulverized crystal with a dilute mineral acid solution. **CONSTITUTION:** Calcined alpha-alumina must be finely pulverized in order to elute uranium and thorium in a solution of a mineral acid, e.g. nitric acid, by the treatment with the mineral acid solution. After the treatment, the alumina is separated from the mineral acid solution by the solid-liquid separation. The nitric acid is most effective as the mineral acid, and followed by sulfuric acid. Hydrochloric acid has a little effect. The concentration of the mineral acid is preferably about 0.5-0.1N. The resultant separated alumina is then washed fully with water and dried.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—164013

⑪ Int. Cl.³
C 01 F 7/02

識別記号

庁内整理番号
7106—4G

⑬ 公開 昭和56年(1981)12月16日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 放射性元素含有量の少ないアルミナの製造方法

綾瀬市深谷115の14

⑮ 特 願 昭55—67910

⑯ 出 願 昭55(1980)5月23日

⑰ 発 明 者 塩田重昭
横須賀市二葉2丁目34の14

⑱ 発 明 者 松木勤
横浜市金沢区釜利谷町2186の15
3

⑲ 発 明 者 風間聰一

⑳ 発 明 者 坂本明

東京都大田区東矢口1丁目4番
6の402号

㉑ 発 明 者 平柳幸太郎

横浜市瀬谷区瀬谷町3870の4

㉒ 出 願 人 昭和軽金属株式会社

東京都港区芝公園一丁目7番13
号

㉓ 代 理 人 弁理士 青木朗 外3名

明 細 書

1. 発明の名称

放射性元素含有量の少ないアルミナの製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 実質的にアルファ粒子よりなる焼成アルミナを粉砕し、希薄な酸液中で洗浄することを特徴とする放射性元素含有量の少ないアルミナの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は放射性元素の含有量が極めて低いアルミナの製造方法に関するものであり、さらに詳しく述べるならば半導体メモリ装置のパッケージ等に用いられるアルミナの製造方法に関するものである。

半導体メモリ装置では、MOSトランジスタ及びキャパシタを用いて電荷をメモリセル中に注入、貯蔵し且つメモリセルから取出して、電荷の有無により0又は1の情報を検知するMOSRAMタイプの装置が現在主に用いられている。この

MOSRAM では数ミリ角のシリコン基板の上に16 Kビットのメモリセルが構成されており、今後64 Kビット又は256 Kビットと高集積化されて行くことが予測される。これに伴って1個のメモリセルが増々小型化されるが、この事はメモリセルが偶発的に放射線粒子の衝突を受けると1個のアルファ線粒子によりメモリセル中の電荷量と同程度の電荷を生じ、情報のエラー(ソフトエラー)を生じる危険があることを意味している。そこでかかるソフトエラーを防止するための種々の対策が半導体装置製造の分野で知られている。すなわち、メモリセル・パッケージ材にアルファ線遮蔽コーティングを施すとか、あるいは半導体メモリ装置の裏面を放射線遮蔽材料で覆うとか、これらはいずれもメモリ装置の製造コストを増大するのみでなく、高集積化に障害をもたらす。従つてメモリセルパッケージ材中のアルファ線放射線元素をソフトエラーを生じない水準に減少させることが望ましい対策である。だが、パッケージの材質中の放射線元素の含有量を望ましい

水準に低下させる技術は現在のところ知られていない。本発明者はパッケージの主成分であるアルミナ中のウラン及びトリウムの含有量をアルミナ製造の過程でその原料中の含有量よりも格段に低下させ、半導体メモリ装置のパッケージ材に適したアルミナを製造することを目的として研究を行なった。ところで、アルファ線の測定は放射線束が少ない場合、これを正確に行なうことはなかなか困難で特に0.1カウント/hr・cm以下の低領域になると非常に困難であり、信頼できる測定装置は未だ開発されていない。

したがって、半導体メモリ装置のパッケージ用アルミナの製法を開発するに当つて、先ずアルファ線を定量的に把握する方法を定める必要があつた。この点に関し、アルミナ中に含まれる放射性元素はウラン(U)及びトリウム(Th)である。ウラン(U)はウラン又はアクチニウム崩壊系列に従つて、またトリウム(Th)はトリウム崩壊系列に従つて崩壊し、最終的には安定な鉛になる。その崩壊過程において、1原子の U^{238} は8個のアルファ

(3)

ppm以下好ましくは約0.1 ppm以下まで低下させるとソフトエラーを防止できるとの発想のもとに極低ウラン・トリウム含有アルミナ製法の研究を行なったものである。

本発明の目的は半導体メモリ装置内で用いるのに適した、極低放射性元素含有量のアルミナを製造する方法を提供することにある。

本発明に係る方法は、実質的にアルファ晶よりなる焼成アルミナを粉砕し、希薄な鉍酸液中で洗浄することを特徴とする。

以下、本発明を工程順に説明する。

工業的にアルミナを製造するにはボーキサイトを原料としてバイヤー法により後述する処理を施している。バイヤー法の原料のボーキサイトは産地、鉍区によつて多少異なるが、わが国で用いられているものは3ないし5 ppmのウラン及び5～10 ppmのトリウムを含有している。このようなボーキサイトを苛性ソーダ液に溶解し、不溶解分(赤泥)を沈殿させた時大半のウラン及びトリウムは不溶性赤泥とともに沈殿するが、一部はアル

(5)

ファ線粒子を、また1原子の U^{235} は7個のアルファ線粒子を、トリウム(Th^{232})は6個のアルファ線粒子を放射することは、それぞれの崩壊系列により定まっている。この他、ウラン、トリウムの核分裂から生ずる放射性元素のラジウム(Ra)、プロトアクチニウム(Pa)、アクチニウム(Ac)等があるが、これらはその成因からみて本発明による含有量低減の対象外である。従つて、アルミナのアルファ線を測定しなくとも、ウラン又はトリウムを化学的に分析すれば、ウラン又はトリウムのアルミナ中の含有原子数からアルファ線粒子の放射個数を計算することができる。なお、ウラン又はトリウムの化学的分析精度は、中性子放射化分析によると、 $10^{-8} \sim 10^{-10}$ grまで、またウランは蛍光分光分析によると $10^{-5} \sim 10^{-10}$ gr程度までの十分に高い精度を有するものである。以上のような分析事情に基づいて、本発明者は現状のアルミナ中の0.5～1.0 ppm程度のウラン及び0.025～0.05 ppm程度のトリウム含有量に対し、ウランおよびトリウムの合計含有量で約0.2

(4)

ミン酸ソーダ溶液中に移行する。このようなアルミン酸ソーダ溶液から加水分解により析出させた水酸化アルミニウムは約0.4 ppmのウラン及び約0.02 ppmのトリウムを含有している。かかる水酸化アルミニウムを1200℃以上、好ましくは1250～1500℃に焼成するとアルファ晶の割合が99%以上の実質的にアルファ晶からなる焼成アルミナが得られる。このアルミナ中にはウラン約0.6 ppm、トリウム約0.03 ppmが含有されている。

本発明によると上記実質的にアルファ晶からなる焼成アルミナ(以下これを α 焼成アルミナと称する)に粉砕及び鉍酸洗浄の処理を施すが、先ず粉砕の意義及び方法について説明する。

α 焼成アルミナは1200℃以上、好ましくは1250～1500℃の高温で焼成されているために、アルミナ単結晶粒子が凝集しており、約30～80ミクロンの寸法の塊状になつている。この状態で鉍酸洗浄処理を行なつてもウラン等の放射性元素は鉍酸液中に十分に溶出しなない。そこで粉

(6)

砕の必要が生じるが、この粉碎は α 焼成アルミナが単結晶微粒子(一次結晶)に細分される程度あるいは単結晶微粒子がさらに細分される程度行なうことが好ましい。このようにして粉碎された α 焼成アルミナ粒子からウラン等が溶出する機構は未だ十分には解明されていないが、ウラン等が単結晶微粒子間に介在しており、粉碎により α 焼成と接触可能になつたウラン等が α 焼成中に溶出するか、及び/又は、単結晶微粒子内部に混入していたウラン等が α 焼成アルミナ粒子の粉碎面に露出したために α 焼成液中に溶出するものと考えられる。粉碎粒度はできるだけ微細であり、例えば $0.5 \sim 5 \mu$ (ミクロン)が望ましい。粉碎の方法としてはボールミル、振動ミル等による粉碎方法を用いることができる。

次に、 α 焼成洗浄処理の意義及び方法について説明する。

本発明の方法によると、 α 焼成アルミナは微細に粉碎されるため極めて多くの粉碎面が露出しているがかかる状態が α 焼成洗浄によりウラン等を溶

(7)

出と同時に洗浄するものでもよく、後者の場合は通常湿式粉碎と称されている粉碎法となる、この場合は、 α 焼成液中で粉碎され、粉碎された α 焼成アルミナが直ちに α 焼成液により洗浄される。詳しくは、 α 焼成液による洗浄の溶出作用は α 焼成アルミナがある程度の粒度まで細分された時点で活発化すると考えられる。

続いて、 α 焼成洗浄処理後の工程について説明する。 α 焼成洗浄処理によりウラン等を溶解した液はデカンテーションあるいはろ過法等により固液分離し、残液である α 焼成アルミナ粒子を水で十分に洗浄した後乾燥する。かくして得られた α アルミナ中のウラン等の放射性元素の含有量は処理前の原料 α アルミナ(α 焼成アルミナ)と比較して $20 \sim 5\%$ に低下している。

本発明の対象となるアルミナは、アルファ晶よりなる焼成アルミナであればよく、バイヤー法水酸化アルミニウムの焼成によつて製造されるアルミナに限定されず、焼結電子材料用低ソーダアルミナのごときアルファアルミナ等を包含するもの

(9)

出させるための必要条件である。そして、 α 焼成処理によりウラン及びトリウムが α 焼成液中に溶出され、しかる後適当な固液分離手段により α 焼成アルミナが残渣として α 焼成液から分離される。このようなウラン等の除去効果に関しては、硝酸が最も効果が大きく、原料アルミナ(α 焼成アルミナ)中のウラン含有量 $0.3 \sim 0.7 \text{ ppm}$ を $0.1 \sim 0.03 \text{ ppm}$ に低下させることができる。硝酸に次ぐ除去効果を有するものは硫酸である。これらの酸に比べて塩酸はやや効果が低い。これらの α 焼成液の濃度は低濃度の方が高濃度より好ましく、例えば $0.5 \sim 0.1 \text{ N}$ の希酸溶液を α 焼成アルミナ粉碎粒子の洗浄処理に使用する。次に、 α 焼成液の温度は特に制限がなく常温でもよく又は若干加温してもよい。さらに、 α 焼成アルミナ粉碎粒子の洗浄処理条件は、洗浄量及び時間を考慮して適宜定めればよいが、一例を挙げると α 焼成液 1 L につき $0.8 \sim 1.2 \text{ kg}$ の α 焼成アルミナ粉碎粒子を攪拌しながら $30 \text{ 分} \sim 1 \text{ 時間}$ α 焼成処理するものであつてもよい。なお、洗浄処理の時期は、粉碎後でもよく、また粉

(8)

である。

以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明する。

実施例1

バイヤー法により製造した水酸化アルミニウムを電気炉で 1400°C に2時間焼成し、 α 化率 100% 、比表面積 $0.8 \text{ m}^2/\text{gr}$ 、ウラン含有量 0.46 ppm 、トリウム含有量 0.033 ppm の α 焼成アルミナを得た。この α 焼成アルミナ 200 gr を 2 L のアルミナポットに、直径 20 mm のアルミナボール 400 gr 及び 0.5 N 硝酸液 200 ml と共に入れ、 90 rpm の回転数でアルミナポットを回転しながら 40 時間 湿式粉碎した。粉碎後スラリー 200 gr をろ過し、さらに 40 ml の水で水洗し次に 110°C で乾燥した。得られた α 焼成洗浄アルミナ粒子は $0.6 \sim 4 \mu$ 粒度を有し、そのウラン及びトリウムの含有量はそれぞれ 0.03 ppm 及び 0.017 ppm であつた。

実施例2

0.5 N 硝酸に代えて 0.5 N の硫酸を使用した他

は実施例1と同じ条件で α 焼成アルミナを処理したところ得られた鉍酸洗浄アルミナ中のウラン及びトリウムの含有量はそれぞれ0.04及び0.019 ppmであつた。

実施例3

0.5 N 硝酸に代えて0.5 N の塩酸を使用した他は実施例1と同じ条件で α 焼成アルミナを処理したところ、得られた鉍酸洗浄アルミナ中のウラン及びトリウムの含有量はそれぞれ0.05及び0.021 ppmであつた。

実施例4

0.5 N 硝酸と0.5 N 硫酸の等量混酸液を使用した他は実施例1と同じ条件で α 焼成アルミナを処理したところ、得られた鉍酸洗浄アルミナ中のウラン及びトリウムの含有量はそれぞれ0.03 ppm及び0.018 ppmであつた。

実施例5

硝酸の濃度を0.5 N から2 N に変えた他は実施例1と同じ条件で α 焼成アルミナを処理したところ、得られた鉍酸洗浄アルミナ中のウラン及びト

リウムの含有量はそれぞれ0.13及び0.025 ppmであつた。

実施例6

実施例1の場合と同様に電気炉で焼成して得た α 焼成アルミナ200 grを、2 L のアルミナポットに直径20 mmのアルミナボール1.6 kgと共に入れ、90 rpmの回転数でアルミナポットを回転しながら8時間乾式粉碎した。

得られた粉碎アルミナ粒子50 grを実施例1と同じ硝酸液50 mlに1時間浸せき後ろ過し、さらに200 mlの水で水洗・乾燥したところ、得られたアルミナ中のウラン及びトリウムの含有量はそれぞれ0.05及び0.024 ppmであつた。

実施例7

市販の焼結電子材料用低ソーダアルミナ(Na_2O 0.06重量%)を原料として、鉍酸洗浄処理を行った。原料アルミナは平均粒子径2.2 μ の事実上 α アルミナであり、ウラン含有量0.40 ppm、トリウム含有量0.024 ppmである。

鉍酸洗浄処理条件は実施例1と同様の0.5 N 硝

(1)

02

酸液中における湿式粉碎である。得られた鉍酸洗浄アルミナ粒子は平均粒子径1.4 μ でウラン及びトリウムの含有量はそれぞれ0.04 ppm及び0.02 ppmであつた。

比較例1

実施例1の方法で得られた α 焼成アルミナ200 grを粉碎せずに、0.5 N 硝酸液200 mlに1時間浸せき後ろ過洗浄乾燥したところ、得られたアルミナ中のウラン及びトリウムの含有量はそれぞれ0.39及び0.030 ppmであつた。

比較例2

実施例7の原料アルミナを実施例6と同一の条件で粉碎せずに鉍酸洗浄処理したところ得られたアルミナ中のウラン及びトリウムの含有量はそれぞれ0.35 ppm及び0.020 ppmであつた。

特許出願人

昭和軽金属株式会社

特許出願代理人

弁理士 青 木 朋
 弁理士 西 館 和 之
 弁理士 村 井 卓 雄
 弁理士 山 口 昭 之

03

THIS PAGE BLANK (USPTO)